(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2021年5月6日(06.05.2021)

WIPO | PCT

(10) 国際公開番号
WO 2021/085435 A1

(51) 国際特許分類:
C09J 11/06 (2006.01) *C09J 175/08* (2006.01)
C09J 175/04 (2006.01)

(21) 国際出願番号： PCT/JP2020/040315

(22) 国際出願日： 2020年10月27日(27.10.2020)

(25) 国際出願の言語： 日本語

(26) 国際公開の言語： 日本語

(30) 優先権データ：
特願 2019-194947 2019年10月28日(28.10.2019) JP

(71) 出願人: 三 井 化 学 株 式 会 社 (**MITSUI CHEMICALS, INC.**) [JP/JP]; 〒1057122 東京都港区東新橋一丁目５番２号 Tokyo (JP).

(72) 発明者: 山 本 奈 穂 美 (**YAMAMOTO, Naomi**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 近本 拓也 (**CHIKAMOTO, Takuya**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP). 森田 裕史(**MORITA, Hirofumi**); 〒2990265 千葉県袖ヶ浦市長浦５８０番地３２ 三井化学株式会社内 Chiba (JP).

(74) 代理人: 岡本 寛之, 外(**OKAMOTO, Hiroyuki** et al.); 〒5320003 大阪府大阪市淀川区宮原４丁目５番３６号 ＯＮＥＳＴ新大阪スクエア３階 いくみ特許事務所内 Osaka (JP).

(81) 指定国(表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

— 国際調査報告（条約第21条(3)）

WO 2021/085435 A1

(54) **Title:** POLYURETHANE STRUCTURAL ADHESIVE

(54) 発明の名称： 構造用ポリウレタン接着剤

(57) **Abstract:** This polyurethane structural adhesive contains: a polyisocyanate component that includes a urethane prepolymer having isocyanate groups at the molecular terminals, and that includes a xylylene diisocyanate derivative; and a polyol component that includes a macropolyol having a number-average molecular weight of 500 to 10,000 and 1.9 to 4.0 hydroxyl groups on average.

(57) 要約：構造用ポリウレタン接着剤は、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含むポリイソシアネート成分と、数平均分子量５００以上１００００以下、平均水酸基数１．９以上４．０以下のマクロポリオールを含むポリオール成分とを含有する。

明　細　書

発明の名称 ： 構造用ポリウレタン接着剤

技術分野

[0001]　本発明は、構造用ポリウレタン接着剤に関する。

背景技術

[0002]　従来、複数の部材などから構成される構造物（例えば、自動車、建築物など）において、それら各部材を接着するために用いられる構造用接着剤が、知られている。

[0003]　構造用接着剤としては、例えば、ポリオキシプロピレンジオール、ポリオキシプロピレントリオールおよび４，４’ジイソシアネートフェニルメタンを反応させて得られるウレタンプレポリマー（Ａ－１）と、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート体（Ｃ１－２）とを含む主剤と、３官能ポリプロピレンポリオール（Ｂ１－１）およびスチレン単独重合体からなる微粒子（Ｄ－５）を含む硬化剤とを含有する２液ウレタン系接着剤組成物が、提案されている（例えば、特許文献１（実施例１）参照。）。

先行技術文献

特許文献

[0004] 特許文献1：国際公開ＷＯ２０１６／０８０５０８号

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0005]　一方、上記の２液ウレタン系接着剤組成物は、接着強度が十分ではないという不具合がある。

[0006]　本発明は、接着強度に優れる構造用ポリウレタン接着剤である。

課題を解決するための手段

[0007]　本発明［１］は、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含むポリイソシアネート成分と、数平均分子量５００以上１００００以下、平均水酸基数１．９

以上４．０以下のマクロポリオールを含むポリオール成分とを含有する、構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0008] 本発明［２］は、前記ポリイソシアネート成分が、前記ウレタンプレポリマーとキシリレンジイソシアネートの前記誘導体とを相溶化させるための相溶化剤を含み、Ｆｅｄｏｒｓの式により求められる前記相溶化剤の溶解度パラメータが、７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である、上記［１］に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0009] 本発明［３］は、前記相溶化剤が、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、安息香酸エステルおよび水添フタル酸エステルからなる群から選択される少なくとも１種の可塑剤である、上記［２］に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0010] 本発明［４］は、キシリレンジイソシアネートの前記誘導体が、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む、上記［１］～［３］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0011] 本発明［５］キシリレンジイソシアネートの前記誘導体の含有量が、前記ウレタンプレポリマーの総量１００質量部に対して、１．５質量部以上３０質量部以下である、上記［１］～［４］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0012] 本発明［６］は、前記ポリオール成分において、マクロポリオールが、ポリエーテルポリオールを含む、上記［１］～［５］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0013] 本発明［６］は、前記ウレタンプレポリマーが、ジフェニルメタンジイソシアネートを含む原料ポリイソシアネートと、マクロポリオールを含む原料ポリオールとの反応生成物である、上記［１］～［６］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0014] 本発明［８］は、前記ポリイソシアネート成分からなる主剤と、前記ポリオール成分からなる硬化剤とを備える２液硬化型接着剤である、上記［１］

～［７］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

[0015] 本発明［９］は、無溶剤型接着剤である、上記［１］～［８］のいずれか一項に記載の構造用ポリウレタン接着剤を含んでいる。

発明の効果

[0016] 本発明の構造用ポリウレタン接着剤では、ポリイソシアネート成分が、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含み、また、ポリオール成分が、数平均分子量および平均水酸基数が所定範囲であるマクロポリオールを含むため、優れた接着強度を得ることができる。

発明を実施するための形態

[0017] 本発明の構造用ポリウレタン接着剤は、ＪＩＳ　Ｋ　６８００（１９８５年）において定義される構造用接着剤であり、具体的には、「長期間大きな荷重に耐える信頼できる接着剤」である。

[0018] より具体的には、構造用ポリウレタン接着剤は、遊離（フリー）のイソシアネート基を含有する成分であるポリイソシアネート成分と、遊離（フリー）の水酸基を含有する成分であるポリオール成分とを、必須成分として含んでいる。

[0019] なお、構造用ポリウレタン接着剤は、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とが予め混合されている１液硬化型接着剤であってもよく、また、ポリイソシアネート成分からなる主剤（Ａ液）と、ポリオール成分からなる硬化剤（Ｂ液）とを備え、個別に用意された主剤および硬化剤が使用時に混合される２液硬化型接着剤であってもよい。

[0020] 構造用ポリウレタン接着剤は、作業性、取扱性などの観点から、好ましくは、２液硬化型接着剤である。

[0021] ポリイソシアネート成分は、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー（以下、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと称する。）、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含んでいる。

[0022] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、少なくとも２つのイソシ

アネート基を分子末端に有するウレタンプレポリマーであって、原料ポリイソシアネートと原料ポリオールとを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰となるように反応させることにより得られる反応生成物である。

[0023] 原料ポリイソシアネートとしては、例えば、例えば、ポリイソシアネート単量体、ポリイソシアネート誘導体などが挙げられる。

[0024] ポリイソシアネート単量体としては、例えば、芳香族ポリイソシアネート、芳香脂肪族ポリイソシアネート、脂肪族ポリイソシアネートなどが挙げられる。

[0025] 芳香族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリレンジイソシアネート（２，４－または２，６－トリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＴＤＩ）、フェニレンジイソシアネート（ｍ－、ｐ－フェニレンジイソシアネートもしくはその混合物）、４，４’－ジフェニルジイソシアネート、１，５－ナフタレンジイソシアネート（ＮＤＩ）、ジフェニルメタンジイソシネート（４，４’－、２，４’－または２，２’－ジフェニルメタンジイソシネートもしくはその混合物）（ＭＤＩ）、４，４’－トルイジンジイソシアネート（ＴＯＤＩ）、４，４’－ジフェニルエーテルジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0026] 芳香脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、キシリレンジイソシアネート（１，３－または１，４－キシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＸＤＩ）、テトラメチルキシリレンジイソシアネート（１，３－または１，４－テトラメチルキシリレンジイソシアネートもしくはその混合物）（ＴＭＸＤＩ）、ω，ω’－ジイソシアネート－１，４－ジエチルベンゼンなどの芳香脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0027] 脂肪族ポリイソシアネートとしては、例えば、トリメチレンジイソシアネート、１，２－プロピレンジイソシアネート、ブチレンジイソシアネート（テトラメチレンジイソシアネート、１，２－ブチレンジイソシアネート、２，３－ブチレンジイソシアネート、１，３－ブチレンジイソシアネート）、１，５－ペンタメチレンジイソシアネート（ＰＤＩ）、１，６－ヘキサメチ

レンジイソシアネート（ＨＤＩ）、２，４，４－または２，２，４－トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、２，６－ジイソシアネートメチルカプロエートなどの脂肪族ジイソシアネートなどが挙げられる。

[0028] また、脂肪族ポリイソシアネートには、脂環族ポリイソシアネートが含まれる。脂環族ポリイソシアネートとしては、例えば、１，３－シクロペンタンジイソシアネート、１，３－シクロペンテンジイソシアネート、シクロヘキサンジイソシアネート（１，４－シクロヘキサンジイソシアネート、１，３－シクロヘキサンジイソシアネート）、３－イソシアナトメチル－３，５，５－トリメチルシクロヘキシルイソシアネート（イソホロジイソシアネート）（ＩＰＤＩ）、メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）（４，４’－、２，４’－または２，２’－メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート、これらのＴｒａｎｓ，Ｔｒａｎｓ－体、Ｔｒａｎｓ，Ｃｉｓ－体、Ｃｉｓ，Ｃｉｓ－体、もしくはその混合物））（H_{12}ＭＤＩ）、メチルシクロヘキサンジイソシアネート（メチル－２，４－シクロヘキサンジイソシアネート、メチル－２，６－シクロヘキサンジイソシアネート）、ノルボルナンジイソシアネート（各種異性体もしくはその混合物）（ＮＢＤＩ）、ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサン（１，３－または１，４－ビス（イソシアナトメチル）シクロヘキサンもしくはその混合物）（H_6ＸＤＩ）などの脂環族ジイソシアネートが挙げられる。

[0029] これらポリイソシアネート単量体は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0030] ポリイソシアネート誘導体としては、例えば、上記したポリイソシアネート単量体の多量体（例えば、２量体、３量体（例えば、イソシアヌレート誘導体、イミノオキサジアジンジオン誘導体）、５量体、７量体など）、アロファネート誘導体（例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、公知の１価アルコール（後述）および／または公知の２価アルコール（後述）との反応より生成するアロファネート誘導体など）、ポリオール誘導体（例えば、ポリイソシアネート単量体と公知の３価以上のアルコール（後述）との反

応より生成するポリオール誘導体（アルコール付加体）など）、ビウレット誘導体（例えば、上記したポリイソシアネート単量体と、水やアミン類との反応により生成するビウレット誘導体など）、ウレア誘導体（例えば、上記したポリイソシアネート単量体とジアミンとの反応により生成するウレア誘導体など）、オキサジアジントリオン誘導体（例えば、上記したポリイソシアネート単量体と炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど）、カルボジイミド誘導体（上記したポリイソシアネート単量体の脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド誘導体など）、ウレトジオン誘導体、ウレトンイミン誘導体などが挙げられる。

[0031] さらに、ポリイソシアネート誘導体として、ポリメチレンポリフェニルポリイソシアネート（クルードＭＤＩ、ポリメリックＭＤＩ、多核体含有ジフェニルメタンジイソシアネート）なども挙げられる。

[0032] これらポリイソシアネート誘導体は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0033] これら原料ポリイソシアネートは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0034] 原料ポリイソシアネートとして、接着強度の観点から、好ましくは、ポリイソシアネート単量体が挙げられ、より好ましくは、芳香族ポリイソシアネートが挙げられ、さらに好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられ、とりわけ好ましくは、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネートが挙げられる。

[0035] 原料ポリオールとしては、例えば、マクロポリオールが挙げられる。マクロポリオールは、水酸基を２つ以上有する数平均分子量３００以上、好ましくは、４００以上、例えば、１００００以下の化合物である。

[0036] 原料ポリオールにおいて、マクロポリオールとしては、特に制限されないが、例えば、ポリオール成分（硬化剤）として後述するマクロポリオールなどが挙げられる。これらマクロポリオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0037] 原料ポリオールとしてのマクロポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオール（後述）、ポリエステルポリオール（後述）、ポリカーボネートポリオール（後述）が挙げられ、より好ましくは、ポリエーテルポリオール（後述）が挙げられ、さらに好ましくは、ポリオキシ（Ｃ２～３）アルキレンポリオールが挙げられる。

[0038] 原料ポリオールとしてのマクロポリオールの数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラム法により測定されるポリスチレン換算分子量）は、例えば、３００以上、好ましくは、４００以上、より好ましくは、５００以上であり、例えば、１００００以下、好ましくは、８０００以下、より好ましくは、５０００以下である。

[0039] 原料ポリオールの水酸基当量は、例えば、１５０以上、好ましくは、２００以上であり、また、例えば、１００００以下、好ましくは、８０００以下である。

[0040] なお、水酸基当量は、ＪＩＳ　Ｋ　１５５７－１（２００７年）のＡ法またはＢ法に準拠するアセチル化法やフタル化法などから水酸基価を求めて、その水酸基価から算出することができる（以下同様。）。

[0041] 原料ポリオールとしてのマクロポリオールの平均水酸基数は、例えば、１．８以上、好ましくは、２以上であり、例えば、６以下、好ましくは、４以下、より好ましくは、３以下である。

[0042] なお、平均水酸基数は、水酸基価、水酸基当量および分子量から、計算により算出することができる。

[0043] また、平均水酸基数は、原料成分の仕込み比から算出することもできる。このような場合、数平均分子量を、水酸基当量および平均水酸基数から算出することもできる（以下同様。）。

[0044] 原料ポリオールとして、とりわけ好ましくは、平均水酸基数２のマクロポリオールと、平均水酸基数３のマクロポリオールとの併用が挙げられる。

[0045] 平均水酸基数２のマクロポリオールと、平均水酸基数３のマクロポリオールとが併用される場合、それらの総量１００質量部に対して、平均水酸基数

２のマクロポリオールが、例えば、５０質量部を超過、好ましくは、６０質量部以上であり、例えば、９０質量部以下、好ましくは、８０質量部以下である。また、平均水酸基数３のマクロポリオールが、例えば、１０質量部以上、好ましくは、２０質量部以上であり、例えば、５０質量部未満、好ましくは、４０質量部以下である。

[0046] また、原料ポリオールは、必要に応じて、低分子量ポリオールを含むことができる。

[0047] 低分子量ポリオールは、水酸基を２つ以上有する数平均分子量３００未満、好ましくは、４００未満の化合物であって、例えば、エチレングリコール、プロピレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブチレングリコール、１，３－ブチレングリコール、１，２－ブチレングリコール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオール、２，２，２－トリメチルペンタンジオール、３，３－ジメチロールヘプタン、アルカン（Ｃ７～２０）ジオール、１，３－または１，４－シクロヘキサンジメタノールおよびそれらの混合物、１，３－または１，４－シクロヘキサンジオールおよびそれらの混合物、水素化ビスフェノールＡ、１，４－ジヒドロキシ－２－ブテン、２，６－ジメチル－１－オクテン－３，８－ジオール、ビスフェノールＡ、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの２価アルコール、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリイソプロパノールアミンなどの３価アルコール、例えば、テトラメチロールメタン（ペンタエリスリトール）、ジグリセリンなどの４価アルコール、例えば、キシリトールなどの５価アルコール、例えば、ソルビトール、マンニトール、アリトール、イジトール、ダルシトール、アルトリトール、イノシトール、ジペンタエリスリトールなどの６価アルコール、例えば、ペルセイトールなどの７価アルコール、例えば、ショ糖などの８価アルコールなどが挙げられる。

[0048] これら低分子量ポリオールは、単独使用または２種類以上併用することが

できる。

[0049] なお、原料ポリオールに対する低分子量ポリオールの含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、適宜選択される。

[0050] より具体的には、低分子量ポリオールの含有割合は、原料ポリオールの総量１００質量部に対して、例えば、３０質量部以下、好ましくは、２０質量部以下、より好ましくは、１０質量部以下であり、とりわけ好ましくは、０質量部である。

[0051] すなわち、原料ポリオールは、接着強度の観点から、好ましくは、低分子量ポリオールを含まず、マクロポリオールからなる。

[0052] そして、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、原料ポリイソシアネートと、原料ポリオールとを、原料ポリオールの水酸基に対する原料ポリイソシアネートのイソシアネート基の当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が、１より大きくなる割合、好ましくは、１．３～５０、より好ましくは、１．５～３の割合でウレタン化反応させることにより、得ることができる。

[0053] ウレタン化反応は、公知の方法に準拠することができる。ウレタン化反応における反応温度は、例えば、５０℃以上であり、例えば、１２０℃以下、好ましくは、１００℃以下である。また、反応時間は、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１時間以上であり、例えば、２４時間以下、好ましくは、１５時間以下である。

[0054] また、ウレタン化反応は、無溶剤下における反応でもよく、有機溶剤の存在下における反応（溶液重合）でもよい。

[0055] 有機溶剤としては、例えば、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのケトン類、例えば、アセトニトリルなどのニトリル類、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸イソブチルなどのアルキルエステル類、例えば、ｎ－ヘキサン、ｎ－ヘプタン、オクタンなどの脂肪族炭化水素類、例えば、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂環族炭化水素類、例えば、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族炭化水素類、例えば、メチルセロソルブアセテート、エチルセ

ロソルブアセテート、メチルカルビトールアセテート、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコールエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート、３－メチル－３－メトキシブチルアセテート、エチル－３－エトキシプロピオネートなどのグリコールエーテルエステル類、例えば、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、例えば、塩化メチル、塩化メチレン、クロロホルム、四塩化炭素、臭化メチル、ヨウ化メチレン、ジクロロエタンなどのハロゲン化脂肪族炭化水素類、例えば、Ｎ－メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、Ｎ，Ｎ’－ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、ヘキサメチルホスホニルアミドなどの極性非プロトン類、さらに、公知の無引火性溶剤などが挙げられる。

[0056] これら有機溶剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0057] なお、溶液重合において、有機溶剤の配合割合は、目的および用途により、適宜設定される。

[0058] また、上記ウレタン化反応においては、必要に応じて、例えば、アミン類や有機金属化合物などの公知のウレタン化触媒を、適宜の割合で添加することができる。

[0059] アミン類としては、例えば、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、ビス－（２－ジメチルアミノエチル）エーテル、Ｎ－メチルモルホリンなどの３級アミン類、例えば、テトラエチルヒドロキシルアンモニウムなどの４級アンモニウム塩、例えば、イミダゾール、２－エチル－４－メチルイミダゾールなどのイミダゾール類などが挙げられる。

[0060] 有機金属化合物としては、例えば、酢酸錫、オクチル酸錫、オレイン酸錫、ラウリル酸錫、ジブチル錫ジアセテート、ジメチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジメルカプチド、ジブチル錫マレエート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫ジネオデカノエート、ジオクチル錫ジメルカプチド、ジオクチル錫ジラウリレート、ジブチル錫ジクロリドなどの有機錫化合物、例えば、オクタン酸鉛、ナフテン酸鉛などの有機鉛化合物、

例えば、ナフテン酸ニッケルなどの有機ニッケル化合物、例えば、ナフテン酸コバルトなどの有機コバルト化合物、例えば、オクテン酸銅などの有機銅化合物、例えば、オクチル酸ビスマス、ネオデカン酸ビスマスなどの有機ビスマス化合物などが挙げられる。

[0061] さらに、ウレタン化触媒として、例えば、炭酸カリウム、酢酸カリウム、オクチル酸カリウムなどのカリウム塩が挙げられる。

[0062] これらウレタン化触媒は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0063] ウレタン化触媒として、好ましくは、有機金属化合物が挙げられる。

[0064] また、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーを有機溶剤の存在下で調製する場合には、それら有機溶剤を、必要により、公知の除去手段により除去することができる。

[0065] また、必要により、得られるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーから遊離の（未反応の）原料ポリイソシアネートを、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去してもよい。

[0066] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（固形分）の平均イソシアネート基数は、例えば、１．２以上、好ましくは、１．５以上、より好ましくは、２以上であり、例えば、４以下、好ましくは、３以下である。

[0067] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（固形分）のイソシアネート基当量は、例えば、８４以上、好ましくは、１５０以上、さらに好ましくは、１６８以上であり、例えば、３５００以下、好ましくは、２８００以下、さらに好ましくは、２３３５以下である。なお、イソシアネート基当量は、アミン当量と同義であり、ＪＩＳ　Ｋ　１６０３－１（２００７）のＡ法またはＢ法により、求めることができる。

[0068] また、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（固形分）のイソシアネート基の含有量（イソシアネート基含量、ＮＣＯ％）は、例えば、１．２質量％以上、好ましくは、１．５質量％以上、より好ましくは、１．８質量％以上、さらに好ましくは、２．０質量％以上、とりわけ好ましくは、３．

０質量％以上であり、例えば、５０質量％以下、好ましくは、２８質量％以下、より好ましくは、２５質量％以下、さらに好ましくは、１０質量％以下、とりわけ好ましくは、６質量％以下である。

[0069] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0070] イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとして、好ましくは、芳香族ポリイソシアネートとポリエーテルポリオールとの反応生成物であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが挙げられ、より好ましくは、ジフェニルメタンジイソシアネートとポリエーテルポリオールとの反応生成物であるイソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが挙げられる。

[0071] ポリイソシアネート成分において、キシリレンジイソシアネートの誘導体は、キシリレンジイソシアネートの単量体（モノマー）を、公知の方法で変性（誘導体化）することによって得ることができる。

[0072] キシリレンジイソシアネート（ＸＤＩ）としては、１，２－キシリレンジイソシアネート（ｏ－ＸＤＩ）、１，３－キシリレンジイソシアネート（ｍ－ＸＤＩ）、１，４－キシリレンジイソシアネート（ｐ－ＸＤＩ）が、構造異性体として挙げられる。

[0073] これらキシリレンジイソシアネートは、単独使用または２種類以上併用することができる。キシリレンジイソシアネートとして、好ましくは、１，３－キシリレンジイソシアネート、１，４－キシリレンジイソシアネートが挙げられ、より好ましくは、１，３－キシリレンジイソシアネートが挙げられる。

[0074] キシリレンジイソシアネートの誘導体として、より具体的には、例えば、キシリレンジイソシアネートの多量体（例えば、２量体、３量体（例えば、イソシアヌレート誘導体、イミノオキサジアジンジオン誘導体）、５量体、７量体など）、アロファネート誘導体（例えば、キシリレンジイソシアネートと、公知の１価アルコールおよび／または公知の２価アルコールとの反応より生成するアロファネート誘導体など）、ポリオール誘導体（例えば、キ

シリレンジイソシアネートと公知の３価以上のアルコールとの反応より生成するポリオール誘導体（アルコール付加体）など）、ビウレット誘導体（例えば、キシリレンジイソシアネートと、水やアミン類との反応により生成するビウレット誘導体など）、ウレア誘導体（例えば、キシリレンジイソシアネートとジアミンとの反応により生成するウレア誘導体など）、オキサジアジントリオン誘導体（例えば、キシリレンジイソシアネートと炭酸ガスとの反応により生成するオキサジアジントリオンなど）、カルボジイミド誘導体（キシリレンジイソシアネートの脱炭酸縮合反応により生成するカルボジイミド誘導体など）、ウレトジオン誘導体、ウレトンイミン誘導体などが挙げられる。

[0075] これらキシリレンジイソシアネートの誘導体は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0076] キシリレンジイソシアネートの誘導体として、接着強度の観点から、好ましくは、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体、キシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体、キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体（アルコール付加体）が挙げられる。

[0077] キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、より具体的には、キシリレンジイソシアネートを公知のイソシアヌレート化触媒の存在下においてイソシアヌレート化反応させることにより、得ることができる。なお、イソシアヌレート化反応における反応条件は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができる。

[0078] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体は、必要に応じて、１価アルコールおよび／または公知の２価アルコールにより変性（アルコール変性）することができる。

[0079] １価アルコールとしては、例えば、エタノール、ｎ－プロパノール、ｎ－ブタノール、ｎ－ペンタノール、ｎ－ヘキサノールなどのＣ（炭素数、以下同様）２～６の直鎖状の１価アルコール、例えば、イソプロパノール、イソ

ブタノール（イソブチルアルコール）、ｓｅｃ－ブタノール、ｔｅｒｔ－ブタノール、イソペンタノール、イソヘキサノールなどのＣ３～６の分岐状の１価アルコールなどが挙げられる。これら１価アルコールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0080] ２価アルコールとしては、例えば、エチレングリコール、１，３－プロパンジオール、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、１，６－ヘキサンジオールなどのＣ２～６の直鎖状の２価アルコール、例えば、１，２－プロパンジオール、１，３－ブタンジオール、１，２－ブタンジオール、ネオペンチルグリコール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールなどのＣ３～６の分岐状の２価アルコールなどが挙げられる。これら２価アルコールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0081] １価アルコールおよび／または２価アルコールによる変性方法は、特に制限されず、例えば、キシリレンジイソシアネートとアルコール類とをウレタン化反応させ、次いで、イソシアヌレート化触媒の存在下でイソシアヌレート化反応させることにより、アルコール変性されたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を得ることができる。

[0082] なお、キシリレンジイソシアネートの誘導体のアルコール変性において、反応条件および処方（アルコール変性量）は、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0083] キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体は、例えば、キシリレンジイソシアネートと、上記１価アルコールおよび／または２価アルコールとをウレタン化反応させた後、公知のアロファネート化触媒の存在下でさらにアロファネート化反応させることにより、得ることができる。

[0084] なお、キシリレンジイソシアネートのアロファネート化反応における反応条件は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができる。

[0085] キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体（アルコール付加体）は、例えば、キシリレンジイソシアネートと、公知の３価以上のアルコールとを、水酸基に対してイソシアネート基が過剰となる割合で反応させることに

より、得ることができる。

[0086] ３価以上のアルコールとしては、例えば、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリイソプロパノールアミンなどの３価アルコールなどが挙げられる。これら３価以上のアルコールは、単独使用または２種類以上併用することができる。３価以上のアルコールとして、好ましくは、３価アルコールが挙げられ、より好ましくは、トリメチロールプロパンが挙げられる。

[0087] なお、キシリレンジイソシアネートと３価以上のアルコールとの反応条件は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができる。

[0088] キシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体は、例えば、キシリレンジイソシアネートと、例えば、水、第三級アルコール（例えば、ｔ－ブチルアルコールなど）、第二級アミン（例えば、ジメチルアミン、ジエチルアミンなど）などとを反応させた後、公知のビウレット化触媒の存在下でさらにビウレット化反応させることにより、得ることができる。

[0089] なお、キシリレンジイソシアネートのビウレット化反応における反応条件は、特に制限されず、公知の方法に準拠することができる。

[0090] これらキシリレンジイソシアネートの誘導体として、接着強度の観点から、さらに好ましくは、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体、キシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体が挙げられ、とりわけ好ましくは、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が挙げられる。

[0091] 換言すれば、キシリレンジイソシアネートの誘導体は、好ましくは、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有する。

[0092] また、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体がアルコール変性される場合には、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体が、副生成物として得られる場合がある。すなわち、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体が、アルコール変性されている場合、キシリレンジイソシアネートの誘導体は、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体とともに、副生成物としてのキシリレンジイソシアネー

トのアロファネート誘導体を、適宜の割合で含むことができる。

[0093] このような場合、キシリレンジイソシアネートの誘導体（総量）に含まれるイソシアヌレート基とアロファネート基との比率（モル比）は、イソシアヌレート基とアロファネート基との総モルに対して、イソシアヌレート基が、例えば、１０モル％以上、好ましくは、３０モル％以上、より好ましくは、５０モル％以上、さらに好ましくは、５０モル％を超過、さらに好ましくは、７０モル％以上、さらに好ましくは、９０モル％以上であり、通常、１００モル％未満である。また、アロファネート基が、例えば、０モル％を超過し、例えば、９０モル％以下、好ましくは、７０モル％以下、より好ましくは、５０モル％以下、さらに好ましくは、５０モル％未満、さらに好ましくは、３０モル％以下、さらに好ましくは、１０モル％以下である。

[0094] なお、イソシアヌレート基とアロファネート基との比率（モル比）は、例えば、１Ｈ－ＮＭＲにより測定されるイソシアヌレート基由来のピーク高さと、アロファネート基由来のピーク高さとの比率などから、公知の方法により算出できる。

[0095] また、このようなキシリレンジイソシアネートの誘導体は、例えば、個別に用意されたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体とキシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体とを、混合することにより、調製することもできる。

[0096] このような場合において、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体の混合割合は、キシリレンジイソシアネートの誘導体の総量に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、３０質量％以上、より好ましくは、５０質量％以上、さらに好ましくは、５０質量％を超過、さらに好ましくは、７０質量％以上、さらに好ましくは、９０質量％以上である。

[0097] また、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体の混合割合は、キシリレンジイソシアネートの誘導体の総量に対して、例えば、０質量％を超過し、例えば、９０質量％以下、好ましくは、７０質量％以下、より好ましくは、５０質量％以下、さらに好ましくは、５０質量％未満、さらに好

ましくは、３０質量％以下、さらに好ましくは、１０質量％以下である。

[0098] また、キシリレンジイソシアネートの誘導体は、無溶剤下で調製されていてもよく、また、有機溶剤の存在下で調製されていてもよい。

[0099] キシリレンジイソシアネートの誘導体を有機溶剤の存在下で調製する場合には、それら有機溶剤を、必要により、公知の除去手段により除去することができる。

[0100] また、必要により、得られるキシリレンジイソシアネートの誘導体から遊離の（未反応の）キシリレンジイソシアネート（単量体）を、例えば、蒸留や抽出などの公知の除去手段により除去してもよい。

[0101] キシリレンジイソシアネートの誘導体（固形分）の平均イソシアネート基数は、例えば、１．２以上、好ましくは、１．５以上、より好ましくは、２以上であり、例えば、４以下、好ましくは、３以下である。

[0102] キシリレンジイソシアネートの誘導体（固形分）のイソシアネート基当量は、例えば、８４以上、好ましくは、１５０以上、さらに好ましくは、１６８以上であり、例えば、１０００以下、好ましくは、８００以下、さらに好ましくは、５００以下である。なお、イソシアネート基当量は、アミン当量と同義であり、ＪＩＳ　Ｋ　１６０３－１（２００７）のＡ法またはＢ法により、求めることができる。

[0103] また、キシリレンジイソシアネートの誘導体（固形分）のイソシアネート基の含有量（イソシアネート基含量、ＮＣＯ％）は、例えば、１５質量％以上、好ましくは、１６質量％以上であり、例えば、５０質量％以下、好ましくは、２２質量％以下、より好ましくは、２１質量％以下である。

[0104] ポリイソシアネート成分において、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、キシリレンジイソシアネートの誘導体との含有割合は、それらのイソシアネート基当量、イソシアネート基含有量などに応じて、適宜設定される。

[0105] より具体的には、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーとキシリレンジイソシアネートの誘導体との総質量に対して、接着強度の観点から、イ

ソシアネート基末端ウレタンプレポリマーが、例えば、７０質量％以上、好ましくは、８０質量％以上、より好ましくは、９０質量％以上であり、例えば、９９質量％以下、好ましくは、９８質量％以下、より好ましくは、９７質量％以下である。また、キシリレンジイソシアネートの誘導体が、例えば、１質量％以上、好ましくは、２質量％以上、より好ましくは、３質量％以上であり、例えば、３０質量％以下、好ましくは、２０質量％以下、より好ましくは、１０質量％以下である。

[0106] また、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーの総量１００質量部に対して、キシリレンジイソシアネートの誘導体が、接着強度の観点から、例えば、１．０質量部以上、好ましくは、１．５質量部以上、より好ましくは、３．０質量部以上であり、例えば、４０質量部以下、好ましくは、３０質量部以下、より好ましくは、２０質量部以下である。

[0107] また、ポリイソシアネート成分は、任意成分として、相溶化剤を含むことができる。

[0108] 好ましくは、ポリイソシアネート成分は、相溶化剤を含む。

[0109] 相溶化剤は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、キシリレンジイソシアネートの誘導体との相分離を抑制し、それらを相溶化させるための添加剤である。

[0110] 本発明において、相溶化剤は、Ｆｅｄｏｒｓの式により求められる溶解度パラメータ（ＳＰ値）が、７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下の化合物であると定義される。

[0111] なお、Ｆｅｄｏｒｓの式は、凝集エネルギー密度やモル体積（モル分子容）などからＳＰ値を算出する計算式であり、Ｒ．Ｆ．Ｆｅｄｏｒｓ著「Ａ Ｍｅｔｈｏｄ ｆｏｒ Ｅｓｔｉｍａｔｉｎｇ Ｂｏｔｈ ｔｈｅ Ｓｏｌｕｂｉｌｉｔｙ Ｐａｒａｍｅｔｅｒｓ ａｎｄ Ｍｏｌａｒ Ｖｏｌｕｍｅｓ ｏｆ Ｌｉｑｕｉｄｓ」（ＰＯＬＹＭＥＲ ＥＮＧＩＮＥＥＲＩＮＧ ＡＮＤ ＳＣＩＥＮＣＥ，１９７４年2月発行，Ｖａｌ．１４，Ｎｏ．２、Ｐ１４７－１５２）に記載されている。

[0112] すなわち、Ｆｅｄｏｒｓの式により算出されるＳＰ値は、化合物の分子構造により決定される計算値である。

[0113] 本発明では、Ｆｅｄｏｒｓの式により算出されるＳＰ値が７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である化合物を、相溶化剤として使用することができる。

[0114] 相溶化剤として、より具体的には、可塑剤などが挙げられ、可塑剤としては、例えば、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、安息香酸エステル、水添フタル酸エステルなどのカルボン酸エステル系可塑剤が挙げられる。

[0115] フタル酸エステルとしては、例えば、フタル酸ジメチル（ＤＭＰ、ＳＰ値１１．５４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジエチル（ＤＥＰ、ＳＰ値１１．０７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジブチル（ＳＰ値１０．４７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジヘプチル（ＳＰ値９．９６（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジｎ－オクチル（ＳＰ値９．８５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジイソオクチル（ＳＰ値９．７３（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジ２－エチルヘキシル（ＳＰ値９．７３（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジノニル（ＳＰ値９．３０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＰ、ＳＰ値９．６４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジイソデシル（ＳＰ値９．５７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジトリデシル（ＳＰ値９．４８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、フタル酸ジブチルベンチル（ＳＰ値９．６４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0116] アジピン酸エステルとしては、例えば、アジピン酸ジイソノニル（ＤＩＮＡ、ＳＰ値９．１３（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、アジピン酸ジオクチル（ＳＰ値９．１８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、アジピン酸ジイソデシル（ＳＰ値９．０９（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0117] 安息香酸エステルとしては、例えば、安息香酸グリコールエステル（商品名ベンゾフレックス（登録商標）グレードＮｏ．９－８８ＳＧ、イーストマ

ンケミカル社製、ＳＰ値１０．８６（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、ジエチレングリコールジベンゾアート（ＳＰ値１１．３０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、シクロヘキサン－１，４－ジイルジメチレン＝ジベンゾアート（ＳＰ値１０．９９（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0118] 水添フタル酸エステルとしては、例えば、水添フタル酸ジイソノニル（ＤＩＮＣＨ、ＳＰ値９．２２（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などが挙げられる。これらは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0119] これら可塑剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0120] また、相溶化剤は、可塑剤に限定されず、例えば、ＳＰ値が上記範囲である有機溶剤が挙げられる。

[0121] 有機溶剤としては、例えば、トルエン（ＳＰ値９．１４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、ｏ－キシレン（ＳＰ値９．１０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などの芳香族炭化水素、例えば、アセトン（ＳＰ値９．０７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、メチルエチルケトン（ＳＰ値８．９８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、シクロヘキサノン（ＳＰ値９．８０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などのケトン、例えば、酢酸エチル（ＳＰ値８．７４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）、酢酸ブチル（ＳＰ値８．７０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などのエステル、例えば、テトラヒドロフラン（ＴＨＦ、ＳＰ値８．２８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などのエーテル、例えば、Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド（ＤＭＦ、ＳＰ値１０．２（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$）などの極性非プロトン類などが挙げられる。

[0122] これら有機溶剤は、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0123] 相溶化剤として、接着強度の観点から、好ましくは、可塑剤が挙げられ、より好ましくは、カルボン酸エステル系可塑剤が挙げられ、さらに好ましくは、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、安息香酸エステル、水添フタル酸エステルが挙げられ、さらに好ましくは、安息香酸エステルが挙げられる。

[0124] また、接着強度の観点から、相溶化剤のＳＰ値は、７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3

）$^{1/2}$以上、好ましくは、８．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、より好ましくは、８．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、さらに好ましくは、９．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、さらに好ましくは、９．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上、とりわけ好ましくは、１０．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以上であり、１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、好ましくは、１２．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、より好ましくは、１２．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、さらに好ましくは、１１．５（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下、とりわけ好ましくは、１１．０（ｃａｌ／ｃｍ^{3}）$^{1/2}$以下である。

[0125] ポリイソシアネート成分において、相溶化剤の含有量は、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーおよびキシリレンジイソシアネートの誘導体の含有量、それらのイソシアネート基当量、イソシアネート基含有量などに応じて、適宜設定される。

[0126] 例えば、接着強度の観点から、キシリレンジイソシアネートの誘導体の含有量１００質量部に対して、相溶化剤の含有量が、例えば、１０質量部以上、好ましくは、３０質量部以上、より好ましくは、５０質量部以上、さらに好ましくは、７０質量部以上、とりわけ好ましくは、９０質量部以上であり、例えば、５００質量部以下、好ましくは、４００質量部以下、より好ましくは、３００質量部以下、さらに好ましくは、２００質量部以下、とりわけ好ましくは、１５０質量部以下である。

[0127] ポリオール成分は、必須成分として、数平均分子量５００以上１００００以下、平均水酸基数１．９以上４．０以下のマクロポリオールを含有する。

[0128] マクロポリオールとしては、例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオール、ポリマーポリオールなどが挙げられる。

[0129] ポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリオキシ（Ｃ２～３）アルキレンポリオール、ポリテトラメチレンエーテルポリオールなどが挙げられる。

[0130] ポリオキシ（Ｃ２～３）アルキレンポリオールは、例えば、上記した低分子量ポリオールや公知のポリアミン化合物などを開始剤とする、炭素数２～３のアルキレンオキサイドの付加重合物である。

[0131] アルキレンオキサイドとしては、例えば、プロピレンオキサイド、エチレンオキサイドなどが挙げられる。また、これらアルキレンオキサイドは、単独使用または２種類以上併用することができる。なお、ポリオキシアルキレンポリオールには、例えば、プロピレンオキサイドと、エチレンオキサイドとのランダムおよび／またはブロック共重合体が含まれる。

[0132] ポリオキシ（Ｃ２～３）アルキレンポリオールとして、より具体的には、例えば、ポリオキシエチレンポリオール、ポリオキシプロピレンポリオール、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレン（ランダムおよび／またはブロック）共重合体などが挙げられる。

[0133] ポリテトラメチレンエーテルポリオールとしては、例えば、テトラヒドロフランのカチオン重合により得られる開環重合物や、テトラヒドロフランなどの重合単位に、アルキル置換テトラヒドロフランや、上記した２価アルコールを共重合した非晶性（非結晶性）ポリテトラメチレンエーテルグリコールなどが挙げられる。

[0134] なお、非晶性（非結晶性）とは、常温（２５℃）において液状であることを示す。

[0135] 非晶性のポリテトラメチレンエーテルグリコールは、例えば、テトラヒドロフランと、アルキル置換テトラヒドロフラン（例えば、３－メチルテトラヒドロフランなど）との共重合体（テトラヒドロフラン／アルキル置換テトラヒドロフラン（モル比）＝１５／８５～８５／１５、数平均分子量５００～４０００、好ましくは、８００～２５００）や、例えば、テトラヒドロフランと、分岐状グリコール（例えば、ネオペンチルグリコールなど）との共重合体（テトラヒドロフラン／分岐状グリコール（モル比）＝１５／８５～８５／１５、数平均分子量５００～４０００、好ましくは、８００～２５００）などとして、得ることができる。

[0136] ポリエステルポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと多塩基酸とを、公知の条件下、反応させて得られる重縮合物が挙げられる。

[0137] 多塩基酸としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、メチルコハク酸、グルタール酸、アジピン酸、１，１－ジメチル－１，３－ジカルボキシプロパン、３－メチル－３－エチルグルタール酸、アゼライン酸、セバシン酸、その他の飽和脂肪族ジカルボン酸（Ｃ１１～１３）、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、その他の不飽和脂肪族ジカルボン酸、例えば、オルソフタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、その他の芳香族ジカルボン酸、例えば、ヘキサヒドロフタル酸、その他の脂環族ジカルボン酸、例えば、ダイマー酸、水添ダイマー酸、ヘット酸などのその他のカルボン酸、および、それらカルボン酸から誘導される酸無水物、例えば、無水シュウ酸、無水コハク酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、無水２－アルキル（Ｃ１２～Ｃ１８）コハク酸、無水テトラヒドロフタル酸、無水トリメリット酸、さらには、これらのカルボン酸などから誘導される酸ハライド、例えば、シュウ酸ジクロライド、アジピン酸ジクロライド、セバシン酸ジクロライドなどが挙げられる。

[0138] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、植物由来のポリエステルポリオール、具体的には、上記した低分子量ポリオールを開始剤として、ヒドロキシル基含有植物油脂肪酸（例えば、リシノレイン酸を含有するひまし油脂肪酸、１２－ヒドロキシステアリン酸を含有する水添ひまし油脂肪酸など）などのヒドロキシカルボン酸を、公知の条件下、縮合反応させて得られる植物油系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0139] また、ポリエステルポリオールとして、例えば、上記した低分子量ポリオール（好ましくは、２価アルコール）を開始剤として、例えば、ε－カプロラクトン、γ－バレロラクトンなどのラクトン類や、例えば、Ｌ－ラクチド、Ｄ－ラクチドなどのラクチド類などを開環重合して得られる、ポリカプロラクトンポリオール、ポリバレロラクトンポリオール、さらには、それらに

上記した２価アルコールを共重合したラクトン系ポリエステルポリオールなどが挙げられる。

[0140] ポリカーボネートポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオール（好ましくは、２価アルコール）を開始剤とするエチレンカーボネートの開環重合物や、例えば、１，４－ブタンジオール、１，５－ペンタンジオール、３－メチル－１，５－ペンタンジオールや１，６－ヘキサンジオールなどの２価アルコールと、開環重合物とを共重合した非晶性ポリカーボネートポリオールなどが挙げられる。

[0141] また、ポリウレタンポリオールは、上記により得られたポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオールおよび／またはポリカーボネートポリオールを、イソシアネート基（ＮＣＯ）に対する水酸基（ＯＨ）の当量比（ＯＨ／ＮＣＯ）が１を超過する割合で、ポリイソシアネートと反応させることによって、ポリエステルポリウレタンポリオール、ポリエーテルポリウレタンポリオール、ポリカーボネートポリウレタンポリオール、あるいは、ポリエステルポリエーテルポリウレタンポリオールなどとして得ることができる。

[0142] エポキシポリオールとしては、例えば、上記した低分子量ポリオールと、例えば、エピクロルヒドリン、β－メチルエピクロルヒドリンなどの多官能ハロヒドリンとの反応により得られるエポキシポリオールが挙げられる。

[0143] 植物油ポリオールとしては、例えば、ひまし油、やし油などのヒドロキシル基含有植物油などが挙げられる。例えば、ひまし油ポリオール、または、ひまし油脂肪酸とポリプロピレンポリオールとの反応により得られるエステル変性ひまし油ポリオールなどが挙げられる。

[0144] ポリオレフィンポリオールとしては、例えば、ポリブタジエンポリオール、部分ケン価エチレン－酢酸ビニル共重合体などが挙げられる。

[0145] アクリルポリオールとしては、例えば、ヒドロキシル基含有アクリレートと、ヒドロキシル基含有アクリレートと共重合可能な共重合性ビニルモノマーとを、共重合させることによって得られる共重合体が挙げられる。

[0146] ヒドロキシル基含有アクリレートとしては、例えば、２－ヒドロキシエチ

ル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、２，２－ジヒドロキシメチルブチル（メタ）アクリレート、ポリヒドロキシアルキルマレエート、ポリヒドロキシアルキルフマレートなどが挙げられる。好ましくは、２－ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどが挙げられる。

[0147] 共重合性ビニルモノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ｓ－ブチル（メタ）アクリレート、ｔ－ブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ)アクリレート、イソノニル（メタ）アクリレート、２－エチルヘキシル（メタ）アクリレート、シクロヘキシルアクリレートなどのアルキル（メタ）アクリレート（炭素数１～１２）、例えば、スチレン、ビニルトルエン、α－メチルスチレンなどの芳香族ビニル、例えば、（メタ）アクリロニトリルなどのシアン化ビニル、例えば、（メタ）アクリル酸、フマル酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボキシル基を含むビニルモノマー、または、そのアルキルエステル、例えば、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ヘキサンジオールジ（メタ）アクリレート、オリゴエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ（メタ）アクリレートなどのアルカンポリオールポリ（メタ）アクリレート、例えば、３－（２－イソシアネート－２－プロピル）－α－メチルスチレンなどのイソシアネート基を含むビニルモノマーなどが挙げられる。

[0148] そして、アクリルポリオールは、これらヒドロキシル基含有アクリレート、および、共重合性ビニルモノマーを、適当な溶剤および重合開始剤の存在下において共重合させることにより得ることができる。

[0149] また、アクリルポリオールには、例えば、シリコーンポリオールやフッ素

ポリオールが含まれる。

[0150] シリコーンポリオールとしては、例えば、ジアルキルポリシロキサンに水酸基を導入した変性ポリシロキサンポリオールや、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、γ－メタクリロキシプロピルトリメトキシシランなどのビニル基を含むシリコーン化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

[0151] フッ素ポリオールとしては、例えば、上記したアクリルポリオールの共重合において、共重合性ビニルモノマーとして、例えば、テトラフルオロエチレン、クロロトリフルオロエチレンなどのビニル基を含むフッ素化合物が配合されたアクリルポリオールが挙げられる。

[0152] ポリマーポリオールは、上記したマクロポリオール（例えば、ポリエーテルポリオール、ポリエステルポリオール、ポリカーボネートポリオール、ポリウレタンポリオール、エポキシポリオール、植物油ポリオール、ポリオレフィンポリオール、アクリルポリオールなど）中で、ビニルモノマーを分散重合させることにより得ることができる。

[0153] ポリマーポリオールにおけるマクロポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオールが挙げられ、より好ましくは、ポリオキシ（Ｃ２～３）アルキレンポリオールが挙げられる。

[0154] より具体的には、ポリマーポリオールは、マクロポリオール中においてビニルモノマーがラジカル開始剤（例えば、過硫酸塩、有機過酸化物、アゾ系化合物（アゾビスイソブチロニトリルなど）など）によって重合され、得られるポリマー微粒子がマクロポリオール中に分散されることにより調製される。

[0155] ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリルアミド、アルキル（メタ）アクリレート、シアン化ビニル（アクリロニトリル）、シアン化ビニリデンなどが挙げられる。これらビニルモノマーは、単独使用または２種類以上併用することができる。また、これらのうち、好ましくは、スチレン、シアン化ビニル（アクリロニトリル）、スチレンおよびシアン化ビニルの

併用が挙げられる。

[0156] ポリマーポリオールに対するビニルモノマーの重合体の含有量は、例えば、２質量％以上、好ましくは、５質量％以上であり、また、例えば、５０質量％以下、好ましくは、４５質量％以下である。

[0157] ポリオール成分において、マクロポリオールの数平均分子量（ゲルパーミエーションクロマトグラム法により測定されるポリスチレン換算分子量）は、接着強度の観点から、５００以上、好ましくは、１０００以上、より好ましくは、１５００以上であり、１００００以下、より好ましくは、７５００以下、より好ましくは、５０００以下である。

[0158] また、ポリオール成分において、マクロポリオールの水酸基当量は、例えば、１５０以上、好ましくは、２００以上であり、また、例えば、１０００以下、好ましくは、８０００以下である。

[0159] また、ポリオール成分において、マクロポリオールの平均水酸基数は、接着強度の観点から、１．９以上、好ましくは、２．０以上、より好ましくは、２．３以上であり、４．０以下、好ましくは、３．５以下、より好ましくは、３．０以下である。

[0160] ポリオール成分（好ましくは、硬化剤）におけるマクロポリオールとして、好ましくは、ポリエーテルポリオール、ビニルモノマー変性ポリオール（別名ポリマーポリオール）が挙げられる。

[0161] 接着強度の観点から、とりわけ好ましくは、ポリオール成分は、ポリエーテルポリオールを含む。

[0162] このような場合において、ポリエーテルポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量に対して、例えば、１０質量％以上、好ましくは、３０質量％以上、より好ましくは、５０質量％以上であり、通常、１００質量％以下である。

[0163] また、ポリオール成分は、必要に応じて、上記した低分子量ポリオールを含むことができる。低分子量ポリオールは、単独使用または２種類以上併用することができる。

[0164] なお、ポリオール成分に対する低分子量ポリオールの含有割合は、本発明の優れた効果を損なわない範囲において、適宜選択される。

[0165] より具体的には、低分子量ポリオールの含有割合は、ポリオール成分の総量１００質量部に対して、例えば、３０質量部以下、好ましくは、２０質量部以下、より好ましくは、１０質量部以下であり、とりわけ好ましくは、０質量部である。

[0166] すなわち、ポリオール成分は、接着強度の観点から、好ましくは、低分子量ポリオールを含まず、マクロポリオールからなる。

[0167] また、構造用ポリウレタン接着剤は、必要に応じて、相溶化剤を除く添加剤、例えば、ウレタン化触媒、老化防止剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐熱安定剤、高分子光安定剤などの安定剤、有機溶剤、顔料、染料、消泡剤、分散剤、レベリング材、チクソ付与剤、ブロッキング防止剤、離型剤、滑剤、層間調整剤（ガラスビーズなど）、充填材、粘度調整剤などの公知の添加剤を含有することができる。

[0168] 添加剤の含有割合は、特に制限されず、目的および用途に応じて、適宜設定される。

[0169] なお、添加剤は、例えば、ポリイソシアネート成分（例えば、２液硬化型接着剤の主剤）に含有されていてもよく、また、ポリオール成分（例えば、２液硬化型接着剤の硬化剤）に含有されていてもよく、さらに、それらの両方に含有されていてもよく、加えて、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分の混合物（例えば、１液硬化型接着剤など）に含有されていてもよい。

[0170] 一方、構造用ポリウレタン接着剤は、作業性の観点から、好ましくは、有機溶媒を含有しない。つまり、構造用ポリウレタン接着剤は、好ましくは、無溶剤型接着剤である。

[0171] 無溶剤型接着剤において、ポリイソシアネート成分は、例えば、有機溶剤を使用せずに調製されるか、または、有機溶剤を使用して調製された後、公知の方法で脱溶剤される。

[0172] また、無溶剤型接着剤において、ポリオール成分は、例えば、有機溶剤を使用せずに調製されるか、または、有機溶剤を使用して調製された後、公知の方法で脱溶剤される。

[0173] また、構造用ポリウレタン接着剤は、上記したように、好ましくは、ポリイソシアネート成分からなる主剤と、ポリオール成分からなる硬化剤とを備える２液硬化型接着剤である。２液硬化型接着剤は、別々に用意された主剤および硬化剤を使用時に配合（混合）して硬化物を形成するための樹脂組成物キット（２液キット）である。すなわち、主剤および硬化剤を混合することにより、樹脂混合物（ポリウレタン混合物）が得られ、その樹脂混合物が硬化反応することにより、硬化物（ポリウレタン硬化物）が得られる。

[0174] そして、このような構造用ポリウレタン接着剤では、ポリイソシアネート成分が、分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含み、また、ポリオール成分が、数平均分子量および平均水酸基数が所定範囲であるマクロポリオールを含むため、優れた接着強度を得ることができる。

[0175] そのため、上記の構造用ポリウレタン接着剤は、複数の部材などから構成される構造物において、それら各部材を接着するために、好適に用いられる。構造物の部材としては、例えば、建物、自動車、輸送機器、船などの部材が挙げられる。

[0176] 構造用ポリウレタン接着剤の使用においては、例えば、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を含む混合物を、公知の方法によって部材に塗布し、硬化させ、必要に応じて養生する。

[0177] 作業性の観点から、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を含む混合物の２５℃における粘度は、例えば、１００ｍＰａ・ｓ以上、好ましくは、３００ｍＰａ・ｓ以上であり、例えば、２００００ｍＰａ・ｓ以下、好ましくは、１００００ｍＰａ・ｓ以下である。

[0178] また、硬化条件としては、硬化温度が、例えば、１０℃以上、好ましくは、２０℃以上、例えば、８０℃以下、好ましくは、６０℃以下である。また

、硬化時間が、例えば、０．５時間以上、好ましくは、１時間以上、例えば、１０時間以下、好ましくは、５時間以下である。

[0179] また、養生条件としては、養生温度が、例えば、２０℃以上、好ましくは、２５℃以上、例えば、８０℃以下、好ましくは、７０℃以下である。また、養生時間が、例えば、１時間以上、好ましくは、２時間以上、例えば、７２時間以下、好ましくは、２４時間以下である。

[0180] これにより、構造用ポリウレタン接着剤を硬化させ、各部材を良好に接着させることができる。

実施例

[0181] 次に、本発明を、実施例および比較例に基づいて説明するが、本発明は、下記の実施例によって限定されるものではない。なお、「部」および「％」は、特に言及がない限り、質量基準である。また、以下の記載において用いられる配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなどの具体的数値は、上記の「発明を実施するための形態」において記載されている、それらに対応する配合割合（含有割合）、物性値、パラメータなど該当記載の上限値（「以下」、「未満」として定義されている数値）または下限値（「以上」、「超過」として定義されている数値）に代替することができる。

[0182] （準備例１）イソシアネート基末端ウレタンプレポリマー

平均水酸基数２のポリエーテルポリオール（商品名アクトコールＤ－２０００、数平均分子量２０００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製）７００ｇ、および、平均水酸基数３のポリエーテルポリオール（商品名アクトコールＴ－３０００、数平均分子量３０００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製）３００ｇと、４，４’－ジフェニルメタンジイソシアネート（ＭＤＩ）２４９ｇとを混合した。このときの当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）は、２．０であった。

[0183] 次いで、得られた混合物を、窒素気流中、８０℃で１２時間撹拌し、ウレタン化反応させた。これにより、イソシアネート基含有率３．３６質量％のイソシアネート基末端ウレタンプレポリマー（ＭＤＩ系プレポリマー）を得た。

[0184] 得られたＭＤＩ系プレポリマーのイソシアネート基当量（ＪＩＳ　Ｋ　１６０３－１（２００７）のＡ法に準拠して測定（以下同様））は、１２５０であった。

[0185] （準備例２）キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体

特開２０１９－５９８２１号公報の実施例１に記載の方法により、アルコール変性されたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む組成物（以下、ＸＤＩ誘導体１と称する。）を得た。

[0186] すなわち、窒素雰囲気下、１，３－キシリレンジイソシアネート（ｍ－ＸＤＩ（以下、ＸＤＩ）、酸度５０ｐｐｍ）７８７．４７０質量部と、オクタデシル３－（３，５－ジ－ｔｅｒｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオナート（ヒンダードフェノール系酸化防止剤、商品名：イルガノックス１０７６、チバ・ジャパン社製）０．１６１質量部とを６０℃～６５℃において混合し、さらに、ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＤＢＳＡ、触媒失活剤）のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液（有効成分濃度５０質量％）を、ＤＤＢＳＡが０．０６４質量部となる割合で、添加した。

[0187] 次いで、その混合物に、１，３－ブタンジオール１５．７２６質量部を添加し、７０℃～７５℃でウレタン化反応させた。

[0188] 次いで、得られたウレタン反応液に、テトラブチルアンモニウムのハイドロオキサイド（イソシアヌレート化触媒、ＴＢＡＯＨ（３７％メタノール溶液））のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液（固形分濃度３．７質量％）を添加した。なお、添加量は、ＴＢＡＯＨ（３７％メタノール溶液）が０．８０３質量部となるように、調整した。

[0189] 次いで、ウレタン反応液を混合しながら、７０℃～７５℃において、転化率が３０％に到達するまで、ＸＤＩをイソシアヌレート化反応させた。

[0190] 次いで、得られたイソシアヌレート反応液に、ドデシルベンゼンスルホン酸（ＤＤＢＳＡ、触媒失活剤）のプロピレングリコールメチルエーテルアセテート溶液（有効成分濃度５０質量％）を添加し、イソシアヌレート化反応

を停止させた。添加量は、ＤＤＢＳＡが０．４１５質量部（ＤＤＢＳＡの添加割合が、イソシアヌレート反応液に対して５００ｐｐｍ）となるように、調整した。

[0191] 次いで、得られたイソシアヌレート反応液を、さらに、７０～７５℃で３０分撹拌した。次いで、酸度を調整するため、予め調製した高酸度（酸度２４００ｐｐｍ）のＸＤＩを、イソシアヌレート反応液に２０．５６２質量部添加し、３０分撹拌した後、５０℃以下まで冷却した。次いで、得られたイソシアヌレート反応液を薄膜蒸留（圧力：～６０ＰａＡ、水蒸気圧：０．７ＭＰａＧ、温度：１７０℃、フィード量：２００ｋｇ／ｈｒ）して、アルコール変性されたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む組成物（ＸＤＩ誘導体１）を得た。ＸＤＩ誘導体１のイソシアネート基当量は、２３９．４であった。

[0192] （準備例３）キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体

撹拌機、温度計、冷却器および窒素ガス導入管を備えた容量１リットルの四つ口フラスコに、窒素雰囲気下、１，３－キシリレンジイソシアネート（ｍ－ＸＤＩ）１００質量部と、イソブタノール（ＩＢＡ）１５．８質量部（当量比ＮＣＯ／ＯＨ＝５）とトリス（２－エチルヘキシル）ホスファイト（酸化防止剤）０．０６質量部と、ペンタエリスリトールテトラキス［３－（３，５－ジ－ｔ－ブチル－４－ヒドロキシフェニル）プロピオネート］（酸化防止剤）０．０６質量部とを仕込み、７５℃で３．５時間、ウレタン化反応させた。これにより、ウレタン化物を得た。

[0193] 次いで、ウレタン化物を含む反応液に、アロファネート化触媒としてのＸＫ－６２８（商品名、楠本化成社製、カルボン酸ビスマス、ビスマス含有割合３１質量％）を０．０６質量部添加し、９０℃で１１時間、アロファネート化反応させ、ウレタン結合のアロファネート結合への変換がほぼ完了したことを確認し（ウレタン基／アロファネート基のＩＲ比率が０．１以下）、オルトトルエンスルホンアミド（反応停止剤）０．１０質量部を添加してアロファネート化反応を停止させた。

[0194] その後、得られた反応液から、薄膜蒸留装置（真空度：０．０５ｋＰａ、温度１５０℃）により、未反応のイソブタノールおよび１，３－キシリレンジイソシアネートを留去（除去）し、キシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体を含む組成物（以下、ＸＤＩ誘導体２と称する。）を得た。ＸＤＩ誘導体２のイソシアネート基当量は、２５９であった。

[0195] （準備例４）キシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体

タケネートＡ－１４（商品名、三井化学製）を、エバポレーターにて脱溶媒し、キシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体を含む組成物（以下、ＸＤＩ誘導体３と称する。）とした。ＸＤＩ誘導体３のイソシアネート基当量は、２０２であった。

[0196] （準備例５）キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体（アルコール付加体）

タケネートＤ－１１０Ｎ（商品名、三井化学製、キシリレンジイソシアネートのトリメチロールプロパン付加体）を、エバポレーターにて脱溶媒し、キシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体（アルコール付加体）を含む組成物（以下、ＸＤＩ誘導体４と称する。）とした。ＸＤＩ誘導体４のイソシアネート基当量は、２４３であった。

[0197] （準備例６）ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体

特開２０１０－２５４７６４の実施例１の記載に準拠して、ペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む組成物（以下、ＰＤＩ誘導体と称する。）を得た。ＰＤＩ誘導体のイソシアネート基当量は、１６８であった。

[0198] 実施例１～１９および比較例１～２

表１～表３に記載の処方で、イソシアネート基末端ウレタンプレポリマーと、ＸＤＩ誘導体またはＰＤＩ誘導体と、相溶化剤とを混合した。これにより、ポリイソシアネート成分（主剤）を得た。

[0199] また、表１～表３に記載の処方で、マクロポリオールを混合し、ポリオール成分（硬化剤）を得た。

[0200] これにより、ポリイソシアネート成分およびポリオール成分を備える構造用ポリウレタン接着剤を得た。

[0201] （評価）

（１）試験板の作成

ポリプロピレン板（Ｊ７０７Ｇ、プライムポリマー製）を、コロナ処理し、濡れ性（ＪＩＳ　Ｋ　６７６８（１９９９年））を４０ｄｙｎ／ｃｍ以上に調整し、幅２５ｍｍに裁断した。これを、被着体１とした。

[0202] 一方、冷間圧延鋼板（ＳＰＣＣ）を、幅２５ｍｍに裁断した。これを、被着体２とした。

[0203] そして、ポリイソシアネート成分とポリオール成分とを、当量比（ＮＣＯ／ＯＨ）が１．０となる割合で混合した。次いで、得られた混合物に、層厚調整のためのガラスビーズ（ＡＳＧＢ－６０、アズワン製、０．２５０～０．３５５ｍｍ）を添加した。ガラスビーズの添加量は、ポリイソシアネート成分、ポリオール成分およびガラスビーズの総量に対して、１質量％となるように調整した。

[0204] その後、得られた混合物を被着体１に塗布し、接着面積が２５ｍｍ×１２．５ｍｍ、接着層厚が０．３ｍｍとなるように、被着体１と被着体２とを密着させ、２５℃で１時間硬化させ、６０℃で２４時間養生した。これにより、試験板を得た。

[0205] また、ポリプロピレン板に代えて、コロナ処理を施していない炭素繊維強化プラスチック（ＣＦＲＰ（つやなし）、スタンダードテストピース社製）を、被着体１として使用し、また、実施例１、実施例８、比較例１および比較例２のポリイソシアネート成分とポリオール成分とを使用して、試験板を得た。

[0206] （２）接着強度の測定

引張試験機（Ｕ－４４１０、オリエンテック社製により、引張速度５０ｍｍ／ｍｉｎで、被着体１と被着体２とのせん断剥離強度を測定し、以下の基準に従って評価した。

◎；３４０Ｎ／ｃｍ^{2}以上

○；３００Ｎ／ｃｍ^{2}以上

△；１９０Ｎ／ｃｍ^{2}以上

×；１９０Ｎ／ｃｍ^{2}未満

[0207]

[0208]

[表1]

表1

No.				実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	比較例1
配合処方（質量比）	ポリイソシアネート成分（主剤）	種類	NCO当量							
		MDIプレポリマー	1250	100	100	100	100	100	100	100
		XDI誘導体1（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	239.4	8	8.5	8.5	8.5	8.5	8.5	-
		XDI誘導体2（ｱﾛﾌｧﾈｰﾄ）	259	-	-	-	-	-	-	-
		XDI誘導体3（ﾋﾞｳﾚｯﾄ）	202	-	-	-	-	-	-	-
		XDI誘導体4（ﾎﾟﾘｵｰﾙ）	243	-	-	-	-	-	-	-
		PDI誘導体（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	168	-	-	-	-	-	-	8.4
	相溶化剤	種類	SP値							
		DMP	11.54	-	-	-	-	-	-	-
		DEP	11.07	-	-	8.5	-	-	-	-
		ベンゾフレックス	10.86	-	8.5	-	-	-	-	-
		DINP	9.64	-	-	-	8.5	-	-	-
		DINA	9.13	-	-	-		8.5	-	-
		DINCH	9.22	-	-	-			8.5	-
		THF	8.2	-	-	-	-	-	-	-
		DMF	10.2	-	-	-	-	-	-	-
	ポリオール成分（硬化剤）	種類	OH当量							
		POP3128	2003	28.6	29	29	29	29	29	32.1
		DL-10000	5000	-	-	-	-	-	-	-
		DL-4000	2000	-	-	-	-	-	-	-
		T-1000	333	28.6	29	29	29	29	29	32.1
		T-700	233	-	-	-	-	-	-	-
		T-300	100	-	-	-	-	-	-	-
		平均水酸基数	-	3	3	3	3	3	3	3
		数平均分子量	-	1713	1713	1713	1713	1713	1713	1713
評価	接着強度N/cm^2	PP		△	◎	○	△	△	△	×
				200	340	330	260	225	230	180
		CFRP		△	-	-	-	-	-	×
				250	-	-	-	-	-	180

[表2]

表2

No.		比較例2	実施例7	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12
ポリイソシアネート成分（主剤）	種類	MDIプレポリマー	XDI誘導体1（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	XDI誘導体2（ｱﾛﾌｧﾈｰﾄ）	XDI誘導体3（ﾋﾞｳﾚｯﾄ）	XDI誘導体4（ﾎﾟﾘｵｰﾙ）	PDI誘導体（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	
	NCO当量	1250	239.4	259	202	243	168	
	配合量	100	100	100	100	100	100	100
相溶化剤	種類	SP値						
	DMP	11.54	-	-	-	-	-	-
	DEP	11.07	-	-	-	-	-	-
	ベンゾフレックス	10.86	9	9	8.8	9	2	30
	DINP	9.64	-	-	-	-	-	-
	DINA	9.13	-	-	-	-	-	-
	DINCH	9.22	-	-	-	-	-	-
	THF	8.2	-	-	-	-	-	-
	DMF	10.2	-	-	-	-	-	-
ポリオール成分（硬化剤）	種類	OH当量						
	POP3128	2003	30	30	29.8	29.8	22.2	46.5
	DL-10000	5000	-	-	-	-	-	-
	DL-4000	2000	-	-	-	-	-	-
	T-1000	333	30	30	29.8	29.8	22.2	46.5
	T-700	233	-	-	-	-	-	-
	T-300	100	-	-	-	-	-	-
	平均水酸基数	-	3	3	3	3	3	3
	数平均分子量	-	1713	1713	1713	1713	1713	1713
評価	接着強度N/cm^2	PP	○	○	○	○	△	△
			320	300	290	330	195	190
		CFRP	-	◎	-	-	-	-
			-	360	-	-	-	-

No.		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6
ポリイソシアネート成分（主剤）	種類	MDIプレポリマー					
	NCO当量	1250					
	配合量	100	100	100	100	100	100
相溶化剤	種類	SP値					
	DMP	11.54	-	-	-	-	-
	DEP	11.07	-	-	-	-	-
	ベンゾフレックス	10.86	9	9	9	9	9
	DINP	9.64	-	-	-	-	-
	DINA	9.13	-	-	-	-	-
	DINCH	9.22	-	-	-	-	-
	THF	8.2	-	-	-	-	-
	DMF	10.2	-	-	-	-	-
ポリオール成分（硬化剤）	種類	OH当量					
	POP3128	2003	30	30	30	30	30
	DL-10000	5000	-	-	-	-	-
	DL-4000	2000	-	-	-	-	-
	T-1000	333	30	30	30	30	30
	T-700	233	-	-	-	-	-
	T-300	100	-	-	-	-	-
	平均水酸基数	-	3	3	3	3	3
	数平均分子量	-	1713	1713	1713	1713	1713
評価	接着強度N/cm^2	PP	○	○	○	○	○
			320	300	290	330	195
		CFRP	-	◎	-	-	-
			-	360	-	-	-

[0209]

[表3]

表3

No.			実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18	実施例19
配合処方（質量比）	ポリイソシアネート成分（主剤）	種類	NCO当量						
		MDIプレポリマー	1250	100	100	100	100	100	100
		XDI誘導体1（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	239.4	8.5	8.5	26	15	8	6
		XDI誘導体2（ｱﾛﾌｧﾈｰﾄ）	259	-	-	-	-	-	-
		XDI誘導体3（ﾋﾞｳﾚｯﾄ）	202	-	-	-	-	-	-
		XDI誘導体4（ﾎﾟﾘｵｰﾙ）	243	-	-	-	-	-	-
		PDI誘導体（ｲｿｼｱﾇﾚｰﾄ）	168	-	-	-	-	-	-
	相溶化剤	種類	SP値						
		DMP	11.54	-	8.5	-	-	-	-
		DEP	11.07	-	-	-	-	-	-
		ベンゾフレックス	10.86	-	-	26	15	8	6
		DINP	9.64	-	-	-	-	-	-
		DINA	9.13	-	-	-	-	-	-
		DINCH	9.22	-	-	-	-	-	-
		THF	8.2	-	8.5	-	-	-	-
		DMF	10.2	8.5	-	-	-	-	-
	ポリオール成分（硬化剤）	種類	OH当量						
		POP3128	2003	29	29	230	120	21.5	9
		DL-10000	5000	-	-	230	-	-	-
		DL-4000	2000	-	-	-	120	-	-
		T-1000	333	29	29	-	-	-	9
		T-700	233	-	-	-	-	21.5	3
		T-300	100	-	-	-	-	-	571
		平均水酸基数	-	3	3	2.6	2.4	3	○
		数平均分子量	-	1713	1713	7500	4800	1254	220
評価	接着強度N/cm^2	PP		△	△	△	○	○	-
		CFRP		225	200	200	210	210	-

[0210] なお、表中の略号の詳細を下記する。

ＭＤＩプレポリマー：準備例１で得られたＭＤＩ系ウレタンプレポリマー

ＸＤＩ誘導体１：準備例２で得られたキシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有する組成物

ＸＤＩ誘導体２：準備例３で得られたキシリレンジイソシアネートのアロファネート誘導体を含有する組成物

ＸＤＩ誘導体３：準備例４で得られたキシリレンジイソシアネートのビウレット誘導体を含有する組成物

ＸＤＩ誘導体４：準備例５で得られたキシリレンジイソシアネートのポリオール誘導体を含有する組成物

ＰＤＩ誘導体：準備例６で得られたペンタメチレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含有する組成物

ＤＭＰ：フタル酸ジメチル、ＳＰ値１１．５４（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ＤＥＰ：フタル酸ジエチル、ＳＰ値１１．０７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ベンゾフレックス：商品名ベンゾフレックス（登録商標）グレードＮｏ．９－８８ＳＧ、イーストマンケミカル社製、安息香酸グリコールエステル、ＳＰ値１０．８６（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ＤＩＮＰ：フタル酸ジイソノニル、ＳＰ値９．５７（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ＤＩＮＡ：アジピン酸ジイソノニル、ＳＰ値９．１３（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ＤＩＮＣＨ：水添フタル酸ジイソノニル、ＳＰ値９．２２（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（可塑剤）

ＴＨＦ：テトラヒドロフラン、ＳＰ値８．２８（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（有機溶剤）

ＤＭＦ：Ｎ，Ｎ－ジメチルホルムアミド、ＳＰ値１０．２（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$、相溶化剤（有機溶剤）

ＰＯＰ３１２８：商品名アクトコールＰＯＰ－３１２８、三井化学ＳＫＣポ

リウレタン製、ビニルモノマー変性ポリオール（別名ポリマーポリオール）、水酸基当量２００３、平均水酸基数３、数平均分子量約６０００

ＤＬ－１００００：商品名アクトコールＤＬ－１００００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製、ポリエーテルポリオール、水酸基当量５０００、平均水酸基数２、数平均分子量２０００

ＤＬ－４０００：商品名アクトコールＤＬ－４０００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製、ポリエーテルポリオール、水酸基当量２０００、平均水酸基数２、数平均分子量４０００

Ｔ－１０００：商品名アクトコールＴ－１０００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製、ポリエーテルポリオール、水酸基当量３３３、平均水酸基数３、数平均分子量１０００

Ｔ－７００：商品名アクトコールＴ－７００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製、ポリエーテルポリオール、水酸基当量２３３、平均水酸基数３、数平均分子量７００

Ｔ－３００：商品名アクトコールＴ－３００、三井化学ＳＫＣポリウレタン製、ポリエーテルポリオール、水酸基当量１００、平均水酸基数３、数平均分子量３００

ＰＰ：ポリプロピレン板、Ｊ７０７Ｇ、プライムポリマー製

ＣＦＲＰ：炭素繊維強化プラスチック、ＣＦＲＰ（つやなし）、スタンダードテストピース社製

なお、上記発明は、本発明の例示の実施形態として提供したが、これは単なる例示にすぎず、限定的に解釈してはならない。当該技術分野の当業者によって明らかな本発明の変形例は、後記特許請求の範囲に含まれるものである。

産業上の利用可能性

[0211] 本発明の構造用ポリウレタン接着剤は、例えば、建物、自動車、輸送機器および船において、各部材を接着するために、好適に用いられる。

請求の範囲

[請求項1] 分子末端にイソシアネート基を有するウレタンプレポリマー、および、キシリレンジイソシアネートの誘導体を含むポリイソシアネート成分と、

数平均分子量５００以上１００００以下、平均水酸基数１．９以上４．０以下のマクロポリオールを含むポリオール成分と

を含有することを特徴とする、構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項2] 前記ポリイソシアネート成分が、前記ウレタンプレポリマーとキシリレンジイソシアネートの前記誘導体とを相溶化させるための相溶化剤を含み、

Ｆｅｄｏｒｓの式により求められる前記相溶化剤の溶解度パラメータが、７．５（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以上１３．０（ｃａｌ／ｃｍ^3）$^{1/2}$以下である

ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項3] 前記相溶化剤が、フタル酸エステル、アジピン酸エステル、安息香酸エステルおよび水添フタル酸エステルからなる群から選択される少なくとも１種の可塑剤である

ことを特徴とする、請求項２に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項4] キシリレンジイソシアネートの前記誘導体が、キシリレンジイソシアネートのイソシアヌレート誘導体を含む

ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項5] キシリレンジイソシアネートの前記誘導体の含有量が、前記ウレタンプレポリマーの総量１００質量部に対して、１．５質量部以上３０質量部以下である

ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項6] 前記ポリオール成分において、マクロポリオールが、ポリエーテルポリオールを含む

ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項7] 前記ウレタンプレポリマーが、ジフェニルメタンジイソシアネートを含む原料ポリイソシアネートと、マクロポリオールを含む原料ポリオールとの反応生成物である
ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項8] 前記ポリイソシアネート成分からなる主剤と、前記ポリオール成分からなる硬化剤とを備える２液硬化型接着剤である
ことを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

[請求項9] 無溶剤型接着剤であることを特徴とする、請求項１に記載の構造用ポリウレタン接着剤。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040315

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 175/08(2006.01)i
FI: C09J175/04; C09J11/06; C09J175/08
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C09J11/06; C09J175/04; C09J175/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Published examined utility model applications of Japan	1922-1996
Published unexamined utility model applications of Japan	1971-2020
Registered utility model specifications of Japan	1996-2020
Published registered utility model applications of Japan	1994-2020

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 64-69342 A (ASHLAND OIL, INC.) 15 March 1989 (1989-03-15) claims, industrial application field, page 5, upper left column, line 5 to upper right column, line 19, page 6, lower right column, line 1 to page 7, upper left column, line 9, examples 1, 2, 7, etc.	1-9
Y	JP 2006-96912 A (THE YOKOHAMA RUBBER CO., LTD.) 13 April 2006 (2006-04-13) claim 5, paragraphs [0037], [0042], [0054], table 1	1-9
A	WO 2017/142008 A1 (MITSUI CHEMICALS, INC.) 24 August 2017 (2017-08-24) claims, examples, paragraph [0205]	1-9
A	JP 2004-518791 A (LORD CORPORATION) 24 June 2004 (2004-06-24) claims, examples, paragraph [0001]	1-9
A	JP 8-73831 A (GENCORP INC.) 19 March 1996 (1996-03-19) claims, examples, paragraph [0001]	1-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
11 December 2020 (11.12.2020)	22 December 2020 (22.12.2020)
Name and mailing address of the ISA/ Japan Patent Office 3-4-3, Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915, Japan	Authorized officer Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (January 2015)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP2020/040315

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2010-31105 A (MITSUI CHEMICALS POLYURETHANES INC.) 12 February 2010 (2010-02-12) claims	1-9
A	JP 2015-67663 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 13 April 2015 (2015-04-13) claims	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2020/040315

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
JP 64-69342 A	15 Mar. 1989	US 4923756 A claims, column 1, lines 5-8, column 4, lines 21-52, column 6, line 44 to column 7, line 2, examples 1, 2, 7 EP 304083 A2 KR 10-1989-0003914 A	
JP 2006-96912 A	13 Apr. 2006	(Family: none)	
WO 2017/142008 A1	24 Aug. 2017	US 2019/0010372 A1 claims, examples EP 3418343 A1 KR 10-2018-0085016 A CN 108473842 A	
JP 2004-518791 A	24 Jun. 2004	WO 2002/062864 A2 claims, examples EP 1373428 A2	
JP 8-73831 A	19 Mar. 1996	US 5606003 A claims, examples EP 699698 A2 KR 10-1996-0010813 A	
JP 2010-31105 A	12 Feb. 2010	(Family: none)	
JP 2015-67663 A	13 Apr. 2015	(Family: none)	

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2020/040315

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J 11/06(2006.01)i; C09J 175/04(2006.01)i; C09J 175/08(2006.01)i
FI: C09J175/04; C09J11/06; C09J175/08

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（ＩＰＣ））

C09J11/06; C09J175/04; C09J175/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	１９２２－１９９６年
日本国公開実用新案公報	１９７１－２０２０年
日本国実用新案登録公報	１９９６－２０２０年
日本国登録実用新案公報	１９９４－２０２０年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
Y	JP 64-69342 A (アシユランド・オイル・インコーポレーテツド) 15.03.1989 (1989-03-15) 特許請求の範囲、産業上の利用分野、第５頁左上欄第５行－右上欄第１９行、第６頁右下欄第１行ー第７頁左上欄第９行、実施例１、２、７等	1-9
Y	JP 2006-96912 A (横浜ゴム株式会社) 13.04.2006 (2006-04-13) 請求項５、［００３７］、［００４２］、［００５４］、表１	1-9
A	WO 2017/142008 A1 (三井化学株式会社) 24.08.2017 (2017-08-24) 特許請求の範囲、実施例、［０２０５］	1-9
A	JP 2004-518791 A (ロード コーポレーション) 24.06.2004 (2004-06-24) 特許請求の範囲、実施例、［０００１］	1-9
A	JP 8-73831 A (ジエンコープ インコーポレーテツド) 19.03.1996 (1996-03-19) 特許請求の範囲、実施例、［０００１］	1-9
A	JP 2010-31105 A (三井化学ポリウレタン株式会社) 12.02.2010 (2010-02-12) 特許請求の範囲	1-9

☑ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☑ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー
“A” 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
“E” 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
“L” 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
“O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
“P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献
“T” 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
“X” 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
“Y” 特に関連のある文献であって、当該文献と他の１以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
“&” 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日	国際調査報告の発送日
11.12.2020	22.12.2020

名称及びあて先
日本国特許庁(ISA/JP)
〒100-8915
日本国
東京都千代田区霞が関三丁目４番３号

権限のある職員（特許庁審査官）
井上　明子 4Z 3230

電話番号 03-3581-1101 内線 3480

国際調査報告

国際出願番号
PCT/JP2020/040315

C.　関連すると認められる文献

引用文献のカテゴリー*	引用文献名　及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する請求項の番号
A	JP 2015-67663 A (日立化成株式会社) 13.04.2015 (2015-04-13) 特許請求の範囲	1-9

国際調査報告
パテントファミリーに関する情報

国際出願番号
PCT/JP2020/040315

引用文献	公表日	パテントファミリー文献	公表日
JP 64-69342 A	15.03.1989	US 4923756 A 特許請求の範囲、第１欄第５－８行、第４欄第２１行－第５２行、第６欄第４４行－第７欄第２行、実施例１、２，７ EP 304083 A2 KR 10-1989-0003914 A	
JP 2006-96912 A	13.04.2006	（ファミリーなし）	
WO 2017/142008 A1	24.08.2017	US 2019/0010372 A1 claims, Examples EP 3418343 A1 KR 10-2018-0085016 A CN 108473842 A	
JP 2004-518791 A	24.06.2004	WO 2002/062864 A2 claims, examples EP 1373428 A2	
JP 8-73831 A	19.03.1996	US 5606003 A claims, examples EP 699698 A2 KR 10-1996-0010813 A	
JP 2010-31105 A	12.02.2010	（ファミリーなし）	
JP 2015-67663 A	13.04.2015	（ファミリーなし）	